

## CHAPITRE 2

### 2. Revue de littérature

Cette revue de littérature est divisée en cinq sections. Dans la première section, la présentation des métaux biodégradables sera faite. Cette section comprend une brève histoire de leur utilisation. Ils sont respectivement les métaux à base de fer, les métaux à base de magnésium et les métaux à base de zinc. Dans la deuxième section, il y aura une description des différentes solutions utilisées lors de tests *in vitro*. Chacune de ces solutions a pour fonction de simuler un environnement biologique précis. Les solutions présentées sont la solution de tampon de phosphate (PBS), la solution de Ringer, la solution de Hank et l'urine artificielle. Dans la troisième section, il sera question de faire l'état de ce qui est connu sur le magnésium, quelles sont ses caractéristiques physico-chimiques, quelles sont ses propriétés de corrosion de façon générale ainsi que dans un environnement biologique. Dans la quatrième section, la section sur le magnésium sera reprise pour faire l'analyse de ce qui est connu à propos du zinc. Dans la dernière section, il sera question des différentes techniques d'analyse électrochimique qui seront utilisées. Les techniques en question sont le potentiel en circuit ouvert (OCP), la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), la polarisation potentiodynamique (PDP) et le bruit électrochimique (EN).

#### 2.1. Histoire des dispositifs médicaux et biomatériaux

Les endoprothèses urétérales sont des dispositifs médicaux permettant d'ouvrir mécaniquement l'uretère souffrant d'obstruction. Ces endoprothèses sont faites de divers matériaux, ces matériaux se nomment biomatériaux. Pour bien comprendre leur concept, il est important de connaître son histoire.

Les dispositifs médicaux et les biomatériaux sont au cœur de la chirurgie moderne. La majorité des chirurgiens entreront en contact avec l'un ou l'autre sur une base quotidienne. Pour mieux saisir un concept comme celui-ci, il est normalement plus

facile de commencer par le début et il n'y a pas de meilleur endroit pour débiter que par quelques définitions. De nos jours, la définition des biomatériaux va comme suit : « *Ce sont des matériaux utilisés pour assister ou pour remplacer tout ou une partie d'un organe déficient.* » [31].

Pour les dispositifs médicaux, la définition est :

Un dispositif médical (appareil, système de livraison de médicament, prothèse, organe, etc.) fait d'un ou plusieurs biomatériaux, qui est introduit dans le corps humain à long terme pour remplacer un organe ou pour assister dans une fonction du corps ou pour traiter une maladie. Il peut être implanté dans le corps ou sous la peau (implant sous-cutané) ou sous la surface d'un l'épithélium. L'implant peut être temporaire (implant contraceptif) ou permanent (implant dentaire, lentille intraoculaire)[31].

Dans ces débuts, les biomatériaux étaient de simples dispositifs fabriqués à l'aide de ce qui était naturellement présent dans l'environnement immédiat des premiers hommes, par exemple le bois, les os ou bien les dents [31]. Le contraste est évident lorsque la comparaison est faite avec la complexité et l'énorme quantité de dispositifs utilisés aujourd'hui. En passant par de simples sutures de polymères et continuant vers des dispositifs d'une complexité grandissante comme les fixations pour les os, les prothèses totales de hanche ou bien les valves cardiaques. Les implants médicaux faits de différents biomatériaux ont permis de sauver d'innombrables vies et ils continueront de la faire au même rythme que l'espérance de vie de l'homme continuera de croître dans le futur. Avec ces vies plus longues, plusieurs personnes vont vivre plus longtemps que leurs tissus conjonctifs et ces tissus auront besoin d'être remplacés [32].

Dans leur histoire, les implants médicaux ont d'abord été créés dans le but d'être utilisés de façon permanente ou, du moins, de rester totalement inertes dans le corps jusqu'à ce que ceux-ci aient atteint leurs objectifs et qu'ils soient retirés par un chirurgien. De ce fait, les caractéristiques principales recherchées lors du choix d'un matériau pour la fabrication d'un nouvel implant médical sont, outre les propriétés mécaniques, la biocompatibilité et la capacité de ce même matériau à résister à la corrosion [33,34]. En effet, l'échec d'une implantation est souvent dû

à l'interaction entre le corps et l'implant. Cela entraîne un rejet de l'implant par le système immunitaire ou un empoisonnement causé par les produits de dégradation de l'implant [35]. De plus, une corrosion trop sévère peut compromettre l'intégrité mécanique de l'implant ce qui l'empêchera de remplir correctement ses fonctions [36].

Comme cela est mentionné dans leur définition, les dispositifs médicaux sont parfois utilisés de façon temporaire. Généralement, ces implants devront être retirés chirurgicalement une fois qu'ils ne sont plus nécessaires ou s'ils ne causent aucun inconfort au patient parfois ils sont laissés en place. Ces chirurgies sont coûteuses, ils nécessitent des ressources humaines et financières, en plus de provoquer de la morbidité pour les patients. De ce fait, l'idée de concevoir des implants biodégradables commença à germer dans l'esprit de plusieurs scientifiques [37].

Au milieu du 20<sup>e</sup> siècle, certains polymères plus modernes, comme l'acide poly glycolique et l'acide poly lactique, ont fait leur apparition. Il sembla donc possible de les utiliser comme biomatériaux biodégradables [38]. L'utilisation la plus connue des polymères biodégradables est leur utilisation en tant que suture. Les premières sutures biodégradables ont été faites d'acide poly glycolique et ont été commercialisées en 1962 sous le nom de Dextron®. Depuis, les polymères biodégradables sont utilisés pour de plus gros implants comme supports orthopédiques [39]. Malheureusement, une des grandes faiblesses des polymères est leur propriété mécanique faible comparativement aux métaux. Ils sont donc peu adaptés lorsqu'un implant doit subir de grandes contraintes mécaniques [40].

## **2.2. Histoire des métaux biodégradables**

L'inhabilité des polymères biodégradables à être utilisée là où de fortes propriétés mécaniques sont nécessaires laisse la place aux métaux pour venir combler cette lacune. Par contre, ce n'est pas tous les métaux qui possèdent un potentiel de biodégradabilité. Certains sont très peu biocompatibles, voire toxiques, lorsqu'implantés à l'intérieur d'un patient.

Pour mieux saisir ce que sont les métaux biodégradables, en voici la définition :

Les métaux biodégradables sont des métaux dont on s'attend à ce qu'ils se dégradent graduellement *in vivo*, avec une réponse appropriée de l'hôte, et ce malgré la présence de produits de corrosion. Pour ensuite se dissoudre complètement, sans laisser aucun résidu derrière, une fois que leur mission d'assister la régénération des tissus est terminée [41].

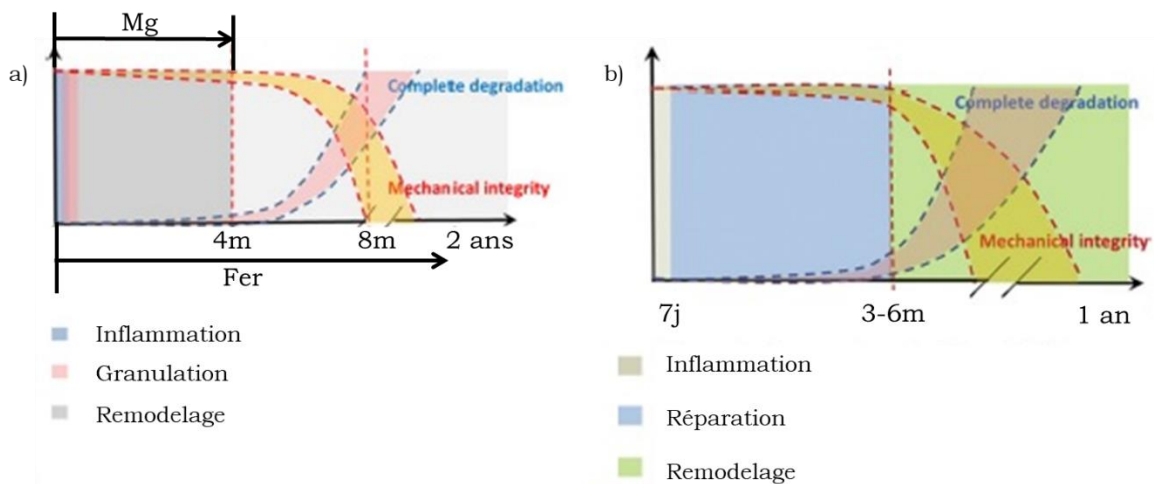
Pour fonctionner de manière adéquate, le corps humain a besoin d'une grande variété d'éléments essentiels. Parmi ceux-ci, il y a quelques éléments métalliques. Le Tableau 2 répertorie les principaux éléments essentiels qui permettent au corps de maintenir correctement ses fonctions. Le Tableau 2 comprend à la fois les principaux éléments essentiels présents dans l'organisme, la masse contenue dans le corps, leur concentration relative dans l'organisme, leur toxicité s'il y a une trop grande consommation ainsi que la dose journalière assimilable par le corps. Les quatre éléments, le magnésium (Mg), le fer (Fe), le zinc (Zn) et le manganèse (Mn) sont présentement à l'étude pour leur potentiel d'utilisation en tant que métaux biodégradables. Le magnésium avec une dose journalière de 0,7 g est celui avec la dose la plus élevée parmi les éléments essentiels. Il est peu probable que le magnésium cause une quelconque toxicité lorsqu'il est utilisé comme implant biodégradable. La légèreté des implants, comme les endoprothèses, couplée à l'efficacité remarquable que possèdent les reins à filtrer le magnésium du sang sont de bons outils contre une éventuelle intoxication au magnésium [41].

*Tableau 2 : Toxicité des métaux utilisés en tant que métaux biodégradables [41].*

<b>Élément essentiel</b>	<b>Présence dans le corps</b>	<b>Concentration dans le sang</b>	<b>Toxicologie</b>	<b>Limite quotidienne</b>
Mg	25 g	0,73 - 1,06 mM	Peut causer des nausées	0,7 g
Fe	4 - 5 g	5 - 17,6 g/L	Lésions gastro-intestinales, choc et dommage au foie	10 - 20 mg
Zn	2 g	12,4 - 17,4 µM	Neurotoxique et à haute concentration limite le développement des os	15 mg
Mn	12 mg	< 0,8 µg/L	Neurotoxique	4 mg

Le fer et le zinc possèdent des doses journalières similaires qui sont 10 à 20 mg et 15 mg respectivement. Ces doses sont assez basses lorsque comparées avec le magnésium. Heureusement, le corps est doté de différents mécanismes pour permettre de métaboliser une augmentation de la concentration de ces ions.

Les mécanismes de dégradation de ces métaux sont d'une importance capitale. La vitesse de dégradation doit être en harmonie avec la guérison des tissus auxquels l'implant porte assistance. Les comportements de dégradation souhaités pour des implants vasculaires et orthopédiques sont représentés à la Figure 10.



Le comportement en dégradation souhaitable n'est pas le même pour tous les types d'implants. Ils sont différents principalement au niveau de la vitesse à laquelle l'implant se dégrade. Dans une situation parfaite, l'implant garderait la totalité de ses propriétés mécaniques et ne subirait aucune dégradation jusqu'à ce que le tissu en réparation puisse se supporter lui-même. Ensuite, la corrosion s'accélérait ce qui entraînerait une diminution graduelle des propriétés mécaniques de l'implant, ce qui augmenterait petit à petit la charge sur le tissu nouvellement formé. Ceci est un facteur attrayant pour les implants orthopédiques, car les os non stimulés perdent rapidement de leur densité et de leur force [42,43]. En effet, selon la loi de Wolff, l'os s'adapte à la force mécanique qu'il subit. Quand un implant supporte une grande partie de la charge mécanique, une ostéoporose s'installe dans l'os

implanté [44]. À la fin du cycle de dégradation, la totalité de l'implant est dégradée et le tissu complètement guérit. À ce jour, ceci est encore loin d'être le cas.

### **2.3. Environnements biologiques artificiels**

Pour être utilisés comme implants médicaux, les métaux doivent être étudiés de façon exhaustive, que ce soit d'un point de vue des propriétés mécanique ou bien de la dégradation. Lorsqu'il est question de l'étude de la dégradation, celle-ci doit être évaluée dans un environnement semblable à celui où l'implant sera mis en place. Différentes solutions simulant un environnement biologique sont utilisées pour ce genre d'étude. Celles plus souvent utilisées sont : la solution tampon de phosphate, la solution de Ringer et la solution de Hanks [45]. Ces solutions sont des substitues qui permettent de simuler le liquide interstitiel ou bien le sang. Il est évidemment difficile, voire même impossible, de répliquer parfaitement les liquides physiologiques que l'on retrouve dans le corps. Par contre, ces solutions de remplacement sont des candidats acceptables et sont généralement considérées comme adéquates pour l'utilisation lors de tests *in vitro*. Pour des tests visant une application précise, d'autres solutions existent, par exemple l'urine artificielle pour simuler l'environnement du système urinaire. Toutes les solutions biologiques doivent être tenues à la température normale du corps humain lors des études de dégradation soit 37 °C.

#### **2.3.1. Solutions physiologiques artificielles**

Comme mentionné plus haut, les solutions physiologiques artificielles ont été inventées pour répliquer les solutions physiologiques réelles à des fins d'analyses *in vitro*. Elles sont aussi utiles, car, grâce à elles, il n'est pas nécessaire de récolter les fluides biologiques d'animaux ou d'humains. Elles sont donc plus simples à utiliser et beaucoup plus faciles à entreposer que leurs équivalents naturels. L'une des caractéristiques principales des fluides biologiques est leur capacité à maintenir un pH constant. Le corps possède plusieurs mécanismes permettant la régulation des fluides interstitiels à un pH d'environ 7,4. Il est possible de répliquer cette propriété à un certain niveau dans les solutions artificielles. La composition

chimique de la solution tampon de phosphate, de la solution de Ringer et de la solution de Hanks sont présentées dans Tableau 3 ci-dessous. Ces trois solutions artificielles sont communément utilisées pour faire les tests de dégradation *in vitro* pour les applications biologiques. Les principaux ions corrosifs dans ces solutions sont  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ .

*Tableau 3 : Composition de solutions physiologiques artificielles de pH 7,4 [45].*

<b>Composé</b>	<b>Solution tampon de phosphate</b>	<b>Solution de Ringer</b>	<b>Solution de Hanks</b>
	<b>g/L</b>	<b>g/L</b>	<b>g/L</b>
NaCl	8,00	8,60	8,00
CaCl <sub>2</sub>		0,33	0,14
KCl	0,20	0,30	0,40
MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O			0,10
MgSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O			0,10
NaHCO <sub>3</sub>			0,35
Na <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	1,15		
Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 12H <sub>2</sub> O			0,12
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0,20		0,06
Rouge de phénol			0,02
Glucose			1,00

### **2.3.2. Urine artificielle**

Comme ce projet consiste à l'étude des comportements de dégradation de métaux pour des applications dans le système urinaire, il est important d'utiliser un environnement qui reflète le site d'implantation. Dans le système urinaire, cette solution est l'urine. L'urine est un liquide non toxique et naturellement disponible. Dans une journée, un adulte produira 0,8 à 2L d'urine [3]. Celle-ci pourrait être récupérée facilement, mais la composition chimique de l'urine est grandement variable d'un individu à un autre, selon leur niveau d'activité physique, de leur diète ou du temps dans la journée où celle-ci est récupérée [46]. Le niveau d'ions variable dans les différents échantillons rendrait difficile l'utilisation d'urine naturelle pour obtenir des résultats fiables pour faire des tests de corrosion. Pour obtenir des résultats précis et reproductibles, l'urine artificielle peut être utilisée

comme substitue. L'American Society of Testing Materials (ASTM) suggère deux recettes pour l'élaboration d'urine artificielle ; leur composition étant basée sur des échantillons d'urine naturelle [45]. Les principaux ions corrosifs de ces solutions sont  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$ . De plus, la solution ajustée à un pH légèrement acide de 6,0 en utilisant une solution d'ammoniac. Le Tableau 4 présente la composition chimique des deux recettes d'urine artificielle pour la fabrication d'un litre de solution.

*Tableau 4 : Composition chimique pour deux types d'urine artificielle [45].*

<b>Urine artificielle 1</b>		<b>Urine artificielle 2</b>	
	<b>Masse (g)</b>		<b>Masse (g)</b>
NaCl	6,170	$\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$	25,0
$\text{NaH}_2\text{PO}_4$	4,590	NaCl	9,0
$\text{C}_6\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7$	0,944	$\text{Na}_2\text{HPO}_4$	2,5
$\text{MgSO}_4$	0,463	$\text{KH}_2\text{PO}_4$	2,5
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	2,408	$\text{NH}_4\text{Cl}$	3,0
KCl	4,750	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$	2,0
$\text{CaCl}_2$	0,638	$\text{Na}_2\text{SO}_3$	3,0
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,043		

## **2.4. Le comportement en corrosion du magnésium**

Le magnésium est le métal le plus léger parmi tous les métaux structuraux. Sa densité est de  $1,7 \text{ g/cm}^3$  et il possède une structure cristalline de type hexagonale compacte (HCP) [47]. Grâce à sa structure HCP, le magnésium possède une bonne affinité avec le zinc comme élément d'alliage. Les propriétés mécaniques et la résistance en corrosion du magnésium et de ses alliages dépendent énormément de leur microstructure et de leur impureté. Des grains plus petits résulteront à des propriétés mécaniques plus élevées et une dégradation plus lente pour la plupart des environnements [48].

En ce qui a trait aux impuretés, ce n'est pas tous les éléments qui ont les mêmes effets négatifs sur la performance en corrosion du magnésium. Les quatre éléments qui possèdent le plus d'influence sont le fer, le nickel, le cuivre et le cobalt. Chacun d'entre eux produira une augmentation de la vitesse de corrosion à des



concentrations plus faibles que 0,2 %. L'argent, le calcium et le zinc apporteront aussi des effets négatifs sur la corrosion à des concentrations allant de 0,5 à 5 %. Comme éléments d'alliages, le zinc et le manganèse peuvent aider à augmenter la limite de tolérance de certains éléments d'impuretés comme le fer et le nickel [47]. Le zinc augmentera la résistance du magnésium en raison du renforcement de la solution solide. Le manganèse, lui, permet de diminuer la taille des grains, augmenter la ductilité et améliorer la résistance en traction des alliages de magnésium [49].

### **2.4.1. Corrosion du magnésium dans un environnement biologique**

#### ***2.4.1.1. In vitro - Environnement biologique artificiel***

Le comportement en corrosion des deux alliages de magnésium a déjà été étudié dans la solution de Ringer à l'aide de la technique de la polarisation potentiodynamique et de la spectroscopie d'impédance électrochimique [49]. Ces métaux et alliages étaient le magnésium pur (CP-Mg) et l'alliage de magnésium comprenant une concentration massique de 2 % de zinc et 1 % de manganèse (ZM21). Il faut conclure que l'alliage ZM21 possède une meilleure résistance à la corrosion que CP-Mg. Ceci est dû à la formation d'une couche de carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ) cristalline plus uniforme sur ZM21 que sur CP-Mg. La Figure 11 résume les mécanismes de dégradation des deux alliages en question, ainsi que les échanges entraînant la formation de la couche de carbonate de calcium sur la surface.

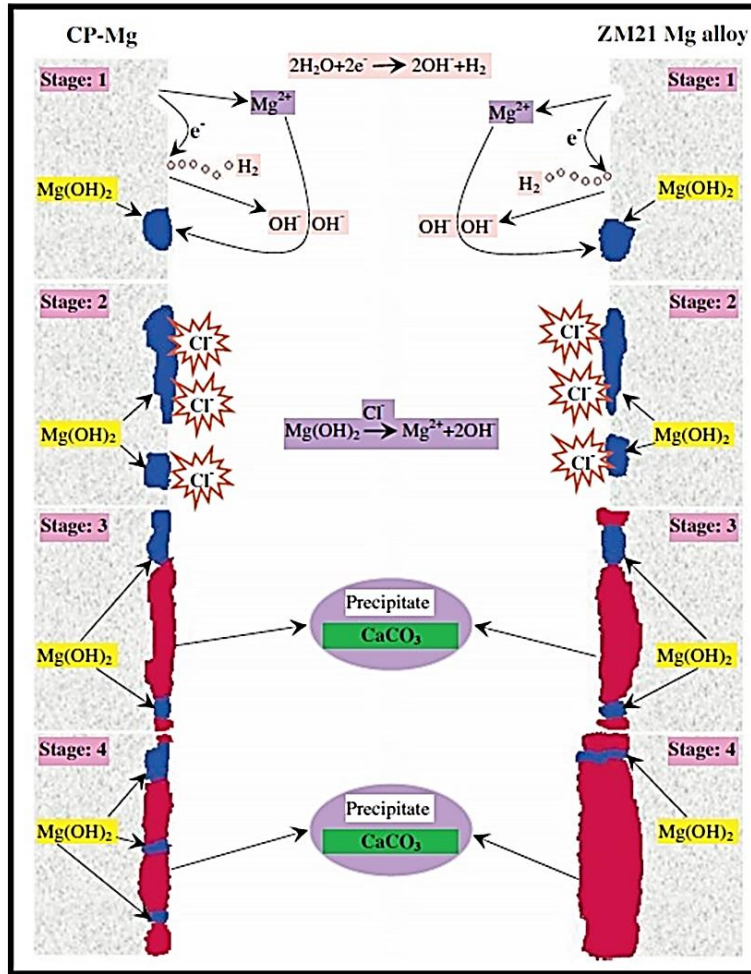


Figure 11 : Mécanisme de dégradation de CP-Mg et ZM21 dans la solution de Ringer [49].

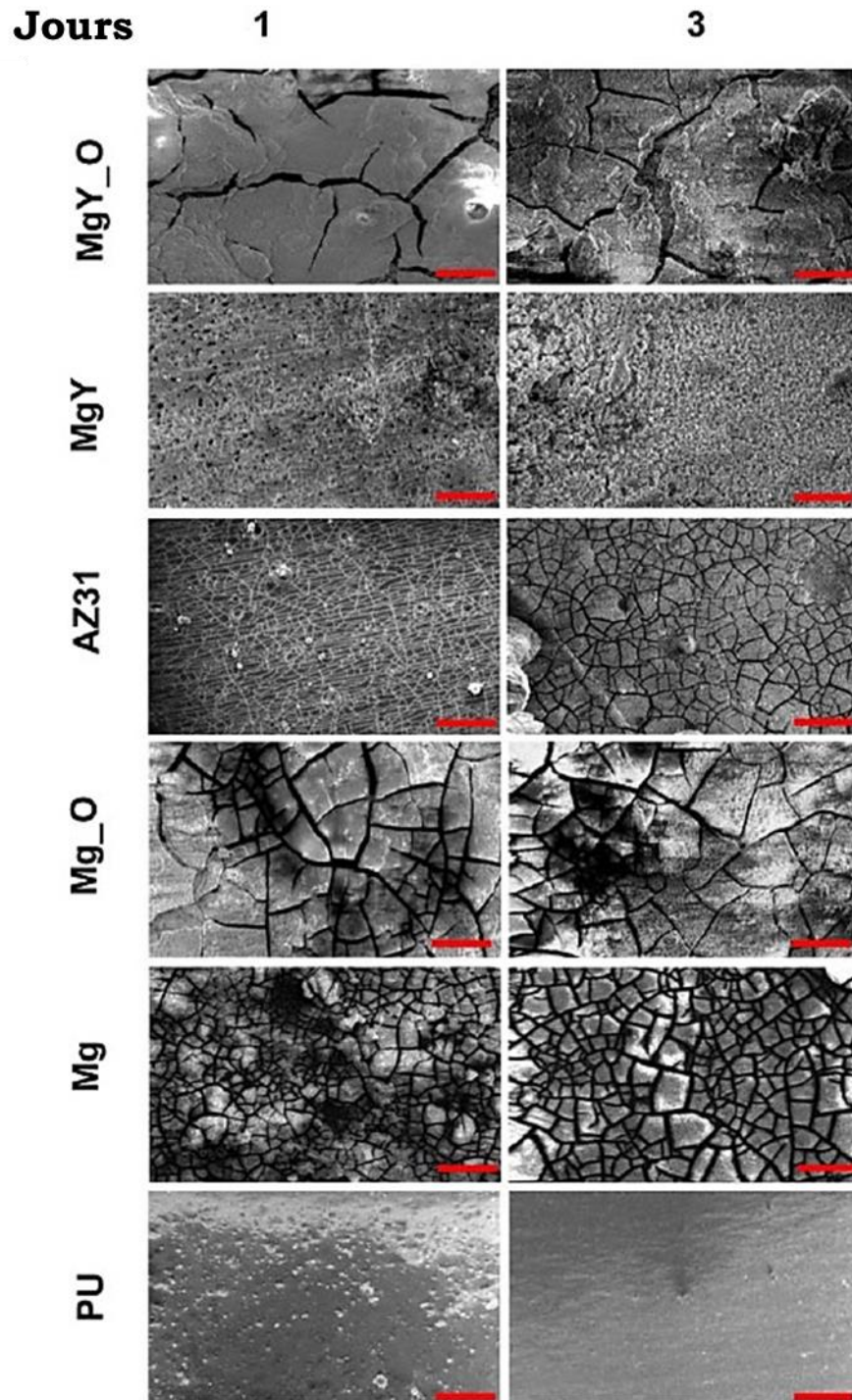
Les études sur la dégradation du magnésium pur ont déjà été faites dans presque tous les environnements biologiques artificiels, par exemple dans un liquide corporel artificiel (SBF) [50] ou dans la solution de Hank [51] pour n'en citer que quelques-uns.

Plus récemment, Zhang et al., en 2016, ont fait l'étude de la dégradation du magnésium pur et de l'alliage binaire Mg-6Zn dans une solution de SBF pour évaluer leur potentiel d'utilisation pour des applications en urologie [52]. L'équipe a effectué des tests de dégradation électrochimique, d'immersion en plus d'implanter les métaux dans le système urinaire de rats en plus de faire l'analyse des produits de corrosion en surface des métaux. De ces tests, il a été démontré

que le magnésium pur se dégradait plus rapidement lors des tests électrochimiques ( $8,3 \pm 1,9$  mm/année pour Mg et  $5,4 \pm 1,7$  mm/année pour Mg-6Zn), mais qu'après immersion, c'est bien l'alliage Mg-6Zn qui présente une dégradation plus rapide,  $5,7 \pm 0,6$  mm/année pour Mg contre  $12,6 \pm 0,2$  mm/année pour Mg-6Zn. De plus, ils ont su montrer par EDS la présence de carbone (30 %), d'oxygène (46,21 %), de magnésium (5,35 %), de phosphore (12,32 %), de potassium (3,58 %) et de calcium (2,24 %) dans les produits de dégradation.

#### ***2.4.1.2. In vitro - Urine artificielle***

L'objectif principal de ce projet étant de faire l'analyse de la dégradation de métaux dans l'urine artificielle à des fins d'utilisation dans le système urinaire, il est donc important de répertorier les études déjà existantes. La dégradation du magnésium pur ainsi que certains autres alliages (Mg-4Y, Mg-3Al-1Zn, MgY\_Oxydé et Mg\_Oxydé) a été étudiée dans l'urine artificielle en utilisant la méthode d'immersion statique sur une période de trois jours [53]. Des mesures de pertes de masse ont été prises après trois jours d'immersion dans l'urine. Les analyses en microscopie électronique à balayage présentées à la Figure 12 montrent une couche d'oxyde et la formation de fissures sur cette même couche à partir d'une seule journée. Une légère augmentation de moins de 10 % de la masse fut observée après trois jours d'immersion. De plus, une augmentation notable du pH de la solution est aussi notée, la cause étant la formation d'hydrogène lors de la dégradation du Mg. Cette étude inclut d'autres méthodes d'analyse comme l'évolution du pH, de la concentration d'ions en solution et des tests antibactériens.



*Figure 12 : Image de SEM de différents échantillons de magnésium après leur dégradation dans l'urine artificielle en présence de bactéries [53].*

Zhang et al. ont poursuivi leur étude sur l'utilisation des métaux pour leur utilisation comme implants biodégradables dans le système urinaire [54]. Cette

fois-ci, ils ont évalué le potentiel de dégradation du magnésium pur et un de ces alliages, le Mg-5,6Zn-0,5Zr (ZK60), en utilisant les techniques électrochimiques et le test d'immersion. Par contre, cette fois-ci, la solution utilisée est l'urine artificielle, rapprochant ainsi un peu plus leur test de la situation réelle. De la même façon, l'échantillon qui se dégrade plus rapidement n'est pas le même d'un test à l'autre, mais la tendance reste la même que lors de leur étude précédente [52]. Le magnésium montre une vitesse de dégradation plus grande que ZK60 lors du test de PDP avec  $1,36 \pm 0,14$  mm/année pour Mg contre  $0,96 \pm 0,01$  mm/année pour ZK60. Par contre, suite à l'immersion, la situation est inverse. La vitesse de dégradation du magnésium pur à  $0,382 \pm 0,013$  mm/année est presque trois fois plus faible que celle de l'alliage ZK60 à  $1,023 \pm 0,012$  mm/année. Les produits formés en surface des échantillons dégradés restent sensiblement les mêmes que leur précédente étude utilisant le PBS avec C, O, Mg, Ca, P et K comme principaux éléments.

#### **2.4.1.3. In vivo**

Les comportements de dégradation du magnésium pur ont été évalués sur des rats Wistar [55]. Des échantillons de magnésium ont été implantés dans les muscles des rats pendant 30 et 60 jours. La vitesse de dégradation a été déterminée par la méthode de perte de masse et les produits de corrosion ont été analysés par EDS. Après leur extraction, tous les échantillons étaient couverts d'une couche de produit de corrosion blanche. Les résultats de l'EDS montrent que les éléments sur la surface des échantillons sont : Mg, O, P, C et Ca. Ces résultats sont très similaires aux résultats obtenus sur du magnésium pur et ses alliages après des tests *in vitro* [55]. La Figure 13 montre les vitesses de corrosion des différents échantillons après leur extraction. Ils vont de 0,5 à 1 mm/année avec une vitesse de dégradation plus rapide dans les 30 premiers jours d'implantation. Elle montre aussi les vitesses de dégradation après immersion pendant 7 et 14 jours dans une solution de PBS tamponnée. Ces vitesses sont jusqu'à 10 fois plus rapides que lors de l'implantation *in vivo*.

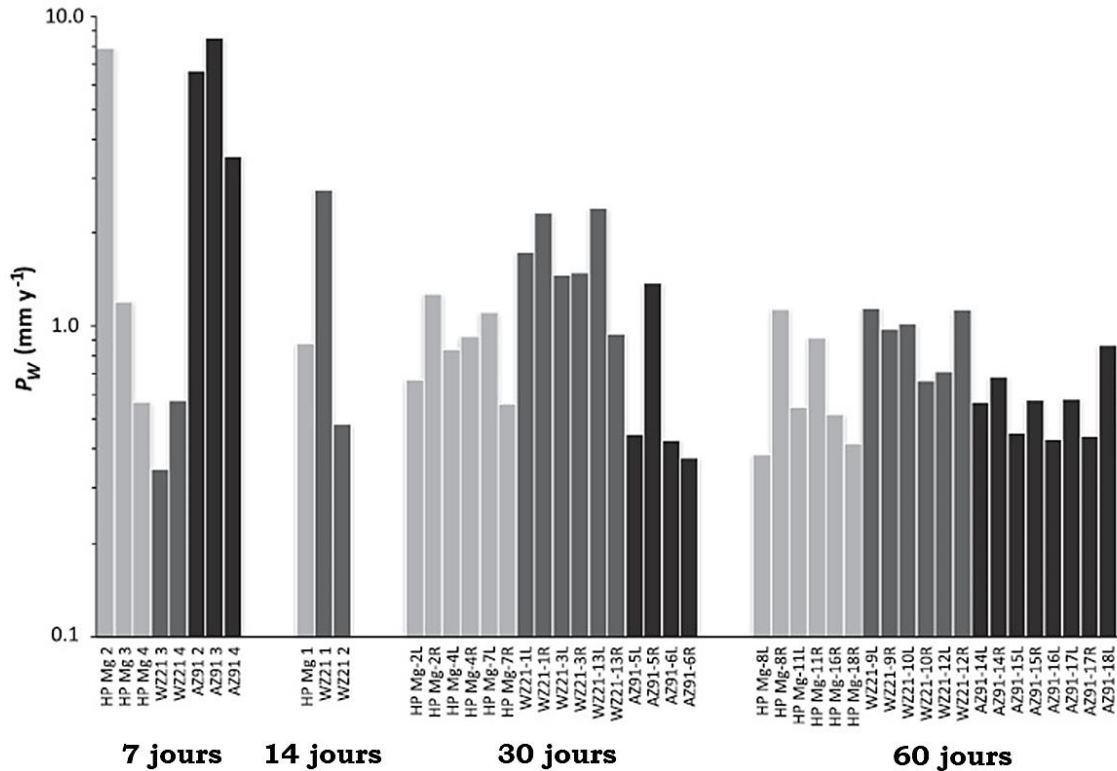


Figure 13 : Vitesse de dégradation de tous les spécimens, 7 et 14 jours d'immersion dans PBS et 30 et 60 jours d'implantation chez les rats [55].

Les recherches entreprises par l'équipe de Zhang comprennent aussi des tests *in vivo* [52,54]. La première de ces études regroupe 20 rats Wistar qui ont été divisés en deux groupes égaux, l'un recevant des échantillons de Mg et l'autre les échantillons Mg-6Zn. Les deux métaux sont aussi divisés également dans la deuxième étude, mais cette fois, seulement six rats Wistar furent utilisés. Tous les métaux se sont montrés non toxiques envers les cellules de la vessie où ils ont été implantés. Dans chacune des deux études, l'alliage de magnésium a montré une vitesse de dégradation plus rapide que le magnésium pur lors de l'implantation à l'intérieur des vessies de rats. De plus, une étude en EDS des produits après implantation a été faite, de même qu'une étude de la morphologie par SEM. Ces résultats sont présentés à la Figure 14.

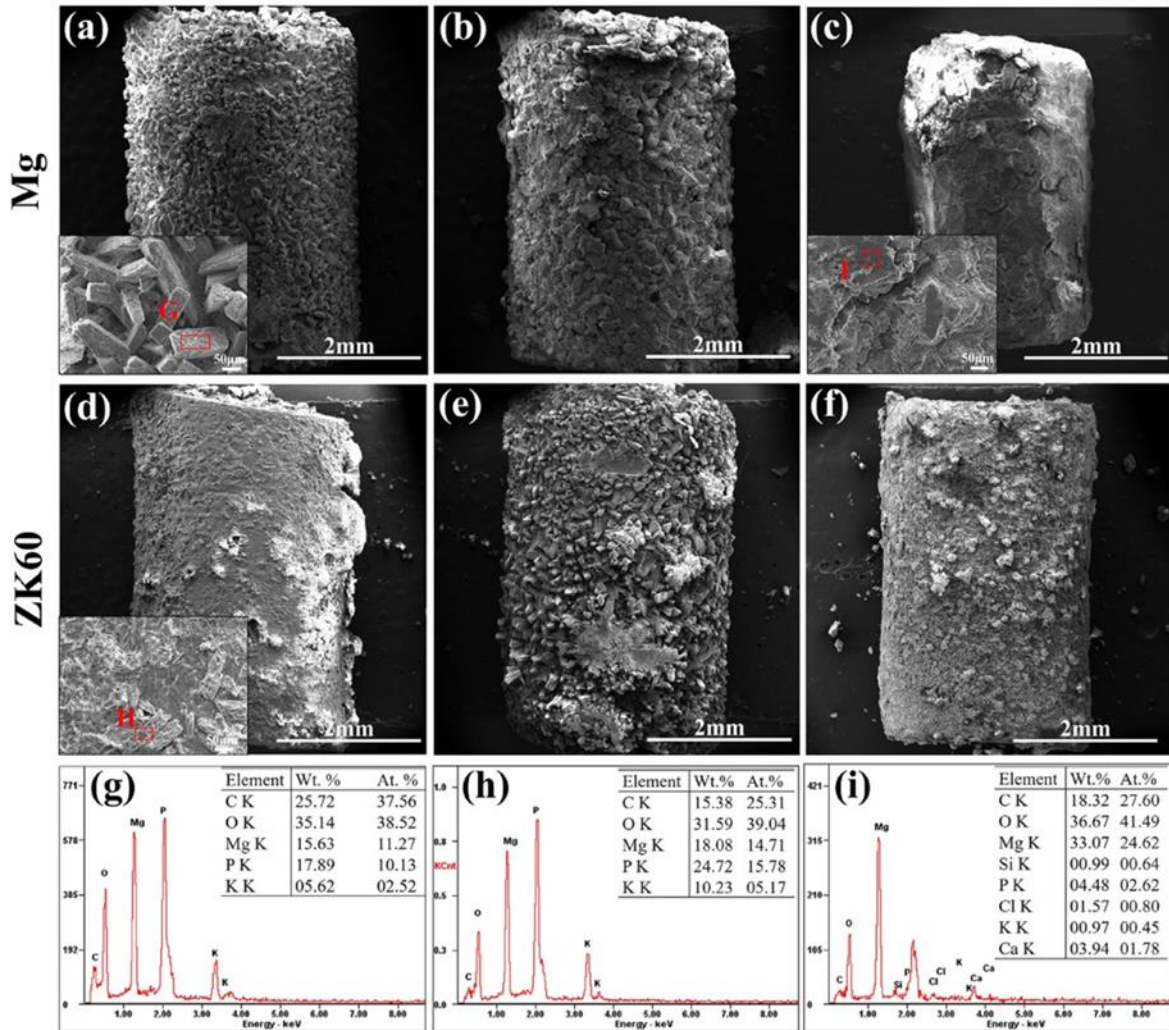


Figure 14 : Morphologie et composition chimique des produits de dégradation à la surface des implants de Mg et ZK60 après a), d) 1 semaine, b), e) 2 semaines et c), f) 3 semaines d'implantation dans la vessie des rats [54].

## 2.5. Le comportement en corrosion du zinc

Le zinc possède aussi une structure cristalline HCP et sa densité est de  $7,14 \text{ g/cm}^3$  [56]. Lorsqu'il est question de la microstructure, les alliages de zinc jusqu'à 1 % d'aluminium présenteront majoritairement une solution solide  $\alpha$ -Zn grâce à la très grande solubilité de l'aluminium dans le zinc. Il y a aussi présence d'une petite concentration d'une phase eutectoïde qui se forme aux joints de grains, ceux-ci augmentent avec la concentration d'aluminium.

Les alliages Zn-Mg montrent le même type de microstructure dans différentes proportions. Elle est composée de joints de grains dendritiques  $\alpha$ -Zn dans une matrice eutectique de Zn +  $Mg_2Zn_{11}$ . De plus, les propriétés mécaniques de tous ces alliages sont améliorées par l'augmentation de la phase eutectique, par ce fait, par l'augmentation du pourcentage de magnésium ou bien d'aluminium [57].

### **2.5.1. Corrosion du zinc dans un environnement biologique**

#### **2.5.1.1. *In vitro* – Environnement biologique artificiel**

La dégradation du zinc pur, ainsi que plusieurs de ses alliages (Zn, Zn-0,15Mg, Zn-0,5Mg, Zn-1Mg, Zn-3Mg, Zn-0,5Al et Zn-1Al) a été étudiée dans la solution de Hanks [57]. L'étude a été menée en utilisant à la fois des tests d'immersion et des tests électrochimiques. La technique de PDP a été utilisée pour calculer la vitesse de dégradation à l'aide de la méthode de l'extrapolation de Tafel [58]. Pour les tests d'immersion, la perte de masse fut utilisée pour obtenir la vitesse. Les différentes vitesses obtenues sont présentées dans Figure 15. Une certaine différence de vitesse de dégradation peut être observée entre les alliages de zinc et le zinc pur résultant des tests électrochimiques. Ces résultats sont aussi comparés au magnésium pur, afin de faire une comparaison, car le magnésium est souvent utilisé comme référence en tant que métal biodégradable. Les résultats des tests d'immersion n'ont pas montré une différence significative entre les différents métaux et alliages étudiés.



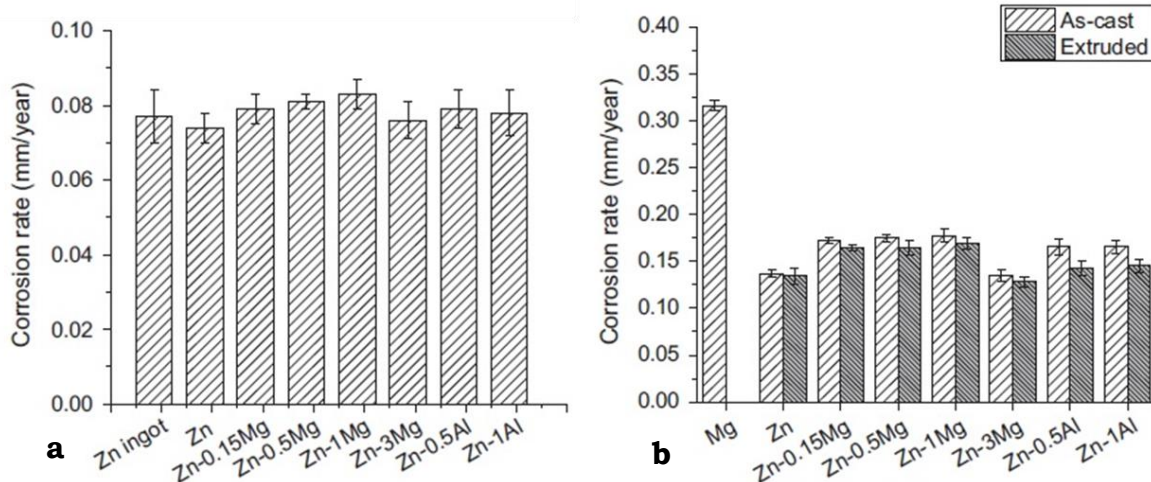


Figure 15 : Vitesse de dégradation de différents alliages de zinc dans une solution de Hanks obtenue par perte de masse (a) et par extrapolation de Tafel (b) [57].

Pour le zinc pur, il est possible de voir, par endroits, une couche de corrosion uniforme, mais aussi quelques attaques localisées. Pour les alliages de Zn-Mg, la corrosion est non uniforme. Des effets micro galvaniques entre les différentes phases de Mg et de Zn entraînent la formation de piqûres. En ce qui a trait à Zn-Al, la corrosion est plus uniforme et les piqûres moins profondes, car les effets galvaniques sont moins sévères.

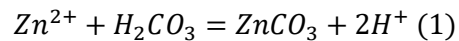
Les mécanismes de dégradation du zinc pur ont aussi été étudiés par méthode *in vitro*, mais en utilisant des solutions biologiques réelles. Törne et al., ont fait cette étude avec du plasma sanguin et du sang complet [59]. Ce genre d'étude est plutôt rare dans le domaine, car il est contraignant et plus complexe de récolter, garder et utiliser ces liquides de façon sécuritaire et sans qu'ils se dénaturent. La vitesse de dégradation du zinc change avec le temps lors de l'immersion. Après 72 h, la vitesse de dégradation dans le plasma et dans le sang est plus faible qu'au début. Aussi, les produits de dégradation sont assez similaires à ceux qui se présentent lors d'immersion dans d'autres solutions physiologiques artificielles. Chen et al. explique la formation de divers phosphates de zinc par la présence d'hydroxyle et d'ions de chlore dans le milieu environnant [60].

Aucune étude sur la dégradation *in vitro* du zinc dans une solution simulant le milieu du système urinaire n'a pu être trouvée.

### 2.5.1.2. *In vivo*

Le zinc a aussi été étudié à l'aide de tests *in vivo*. Cette étude fut la première de ce genre à vérifier la possibilité d'utiliser le zinc comme métal biodégradable. Des fils de zinc pur ont été implantés chez des rats Sprague-Dawler dans leur aorte abdominale pendant des périodes allant de 1 à 6 mois. Après l'implantation, les fils ont été récupérés pour faire l'analyse des produits de corrosion en surface de ceux-ci. Mois après mois, les fils ont vu leur diamètre diminué. Les produits ont été étudiés en EDS et par SEM [61]. Lors de la dégradation, il y a formation de carbonate et d'oxyde en surface. Les résultats de l'analyse de la composition élémentaire et de la morphologie sont montrés à la Figure 16.

Le zinc ionique provenant de la dissolution de l'implant réagit avec l'acide carbonique présent dans le sang des rats. Cette réaction a déjà été documentée et elle va comme suit [56] :



Il a été prouvé que la dégradation reste minimale jusqu'à 3 mois, mais qu'ensuite elle se déclenche plus sévèrement après 4,5 mois, comme il est possible de le voir à la Figure 16. De plus, cette étude montre la présence d'une couche contenant de l'oxyde de zinc, du carbonate de zinc ainsi qu'une couche de phosphate de calcium. La vitesse de dégradation du zinc, par ces tests, fut déterminée comme étant 50  $\mu\text{m}$ /année.

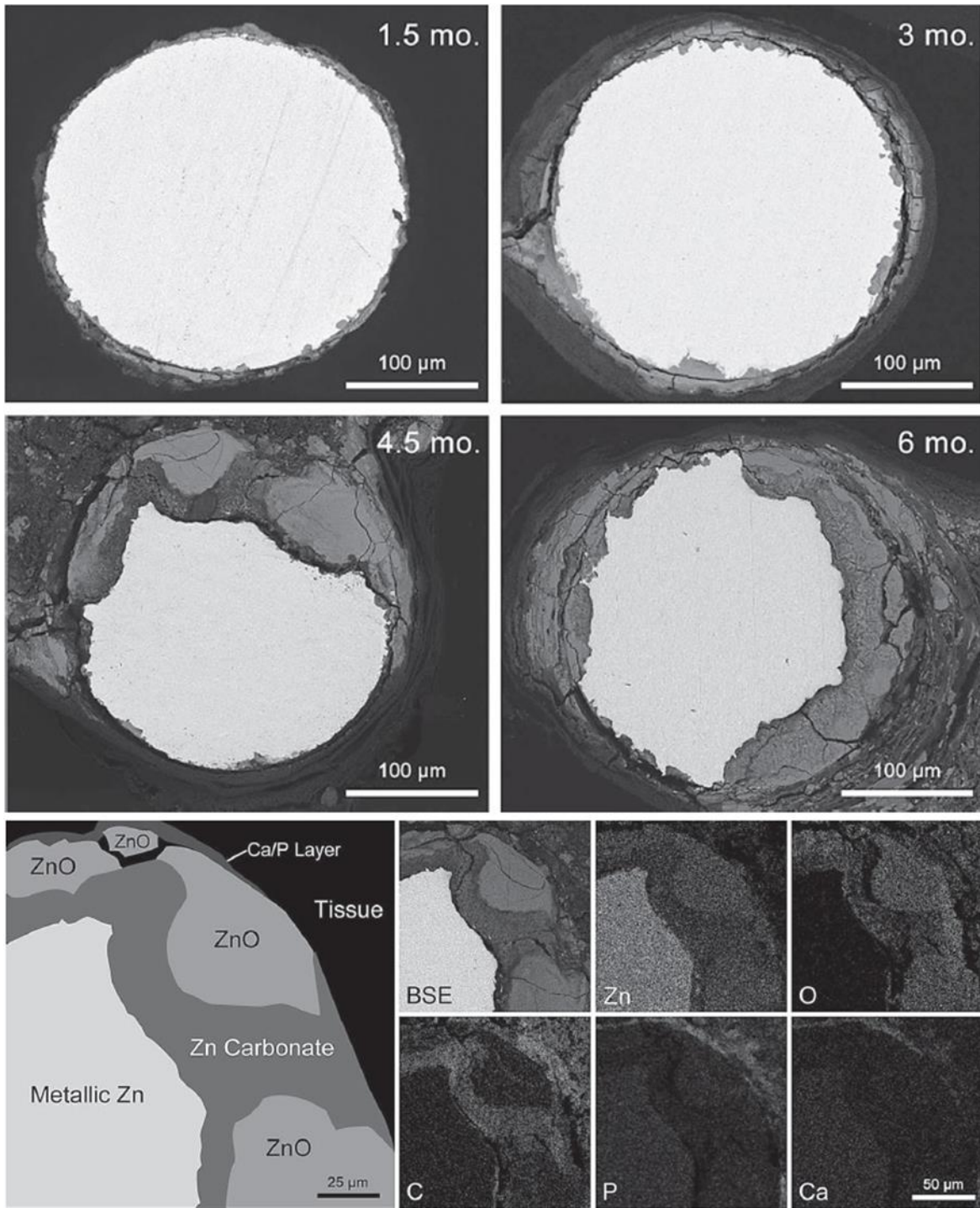


Figure 16 : Résultats des analyses en SEM et EDS suite à l'implantation de fils de zinc chez les rats [61].